

This Page Blank (uspto)

1

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur katalytischen Oxydation von SO_2 -haltigen Gasen. Das Verfahren ist für die Herstellung von SO_3 , Schwefelsäure oder Oleum nach dem Kontaktsystem zu benutzen. Es kann für alle SO_2 -haltigen Röstgase Verwendung finden ohne Rücksicht auf den Ursprung dieser Gase.

Es ist bekannt, die katalytische SO_2 -Oxydation in der Weise durchzuführen, daß die Gase zuerst auf die Mindesttemperatur vorgewärmt werden, bei der der Katalysator anspricht. Es ist ferner bekannt, durch Verbesserung der Temperaturlenkung eine Umsatzsteigerung herbeizuführen. Für die Temperaturlenkung stehen vor allen Dingen zwei bekannte Methoden zur Verfügung. Die erste Methode ist die Unterbrechung des Umsatzes und die indirekte Temperaturlenkung. Hierbei werden die Reaktionsgase durch die Frischgase, durch Flüssigkeiten usw. indirekt gekühlt und anschließend der nächsten Kontaktstufe zugeführt. Die zweite, häufig benutzte Methode ist die direkte Temperaturlenkung durch Zugabe von kälteren Röstgasen selbst oder durch Luft oder Sauerstoff.

Andere bekannte Verfahren benutzen die Zumischung von inerten Gasen, vorzugsweise der bereits umgesetzten Reaktionsgase, zur Temperaturlenkung, insbesondere bei Prozessen, die eine hohe Wärmeentwicklung aufweisen. So z. B. wird bei Verarbeitung von Gasen mit hohem Schwefeldioxydgehalt ständig ein Teil der ganz oder teilweise im Kontaktkessel zu Schwefeltrioxyd umgesetzten Gase den Frischgasen vor deren Eintritt in den Kontaktkessel zugemischt. Es lassen sich durch dieses Verfahren Überhitzungen und Beschädigungen des Katalysators vermeiden, da jeder Katalysator nur eine bestimmte zulässige Höchsttemperatur gestattet. Bei diesem Verfahren durchläuft eine große Gasmenge, die aus Frischgas und bereits umgesetztem Gas besteht, den Reaktionsraum. Man hat, um einen besseren Umsatz zu erreichen, oftmals einen Nachkontakt vorgesehen, durch welchen nur der Teil der Gasmenge geleitet wird, der diesem Kreislauf entnommen wird.

Falls die SO_2 -haltigen Röstgase kalt zur Verfügung stehen, müssen sie, bevor sie dem Katalysator zugeführt werden können, erst auf die Ansprechttemperatur desselben vorgewärmt werden. Es ist bekannt, für diese Vorwärmung die Wärme der den Kontaktkessel verlassenden Gase auszunutzen. Diese Wärmemenge reicht aber nicht aus, um die Frischgase bis auf die Ansprechttemperatur zu bringen, so daß noch die indirekte Temperaturlenkung zwischen den katalytischen Umsatzstufen zur weiteren Erhitzung der Frischgase herangezogen werden muß.

Erfindungsgemäß ist es nunmehr nicht mehr er-

Verfahren und Einrichtung zur Ausführung der katalytischen SO_2 -Oxydation

Anmelder:

Dr.-Ing. Gerd Petersen,
Wiesbaden, Bierstadter Str. 82

Dr.-Ing. Gerd Petersen, Wiesbaden,
ist als Erfinder genannt worden

2

forderlich, daß die SO_2 -haltigen Röstgase auf die Ansprechttemperatur vorgewärmt werden müssen. Das Verfahren kann somit vorteilhaft für die katalytische Oxydation von SO_2 -haltigen Röstgasen benutzt werden, bei denen diese eine niedrigere Temperatur aufweisen, als der Ansprechttemperatur des Katalysators entspricht. Es ist aber nicht nur auf diese Fälle beschränkt. Erfindungsgemäß wird die Vorwärmung ganz oder teilweise dadurch überflüssig, daß man einen Teil der teilweise umgesetzten Röstgase mit einer Temperatur von über 500°C aus dem Kontaktkessel abzieht und den Frischgasen zumischt. Durch diese Mischung der zurückgeführten, zum Teil umgesetzten und über 500°C heißen Reaktionsgase wird die Temperatur der kalten Frischgase so weit erhöht, daß sie über die Ansprechttemperatur zu liegen kommt. Um eine möglichst große Anwärmung der Frischgase durch die Mischung mit den Umwälgasen zu erhalten, sind die Reaktionsgase an der Stelle aus dem Konverter abzuziehen, an der sie die höchste Temperatur aufweisen. Auf diese Weise arbeitet also die erste katalytische Umsatzstufe als Zündstufe, in der eine große Temperatursteigerung angestrebt wird, damit die Wärme ausreicht, um die Frischgase auf die Ansprechttemperatur oder darüber hinaus zu bringen. Diese Zündstufe bildet einen Vorkontakt für den nachfolgenden eigentlichen Hauptkontakt, der sich in mehrere Stufen unterteilt.

Apparativ läßt sich diese Erfindung unter anderem durch die Einführung eines Heißgas-Umwälzgebläses durchführen. Nach Erreichung der maximalen Temperatur im Konverter wird ein Teil der umgesetzten Reaktionsgase heiß durch dieses Umwälzgebläse abgezogen und den kalten oder zum Teil vorgewärmten Frischgasen zugemischt. Die Menge der umgewälzten heißen, weit über der Ansprechttemperatur liegenden

Reaktionsgase richtet sich nach der Temperatur der Frischgase.

Dieses Heißgas-Umwälzgebläse kann aber auch die heißen, zum Teil umgesetzten Röstgase zusammen mit den kalten oder vorgewärmten Frischgasen gemeinsam anzaugen und in den Kontaktkessel drücken. Es ist auch möglich, die Gesamtgasförderung durch die Anlage hindurch nur durch dieses Heißgasgebläse durchzuführen unter Fortfall der übrigen Gasförderungseinrichtungen. Zu diesem Zweck muß das Heißgasgebläse die heißen, zum Teil umgesetzten Gase aus der ersten Kontaktstufe absaugen und in die zweite Stufe drücken. Gleichzeitig wird die Umwälzmenge von der Druckseite des Gebläses abgezweigt und in die erste Stufe zurückgeführt und mit den kalten oder zum Teil vorgewärmten Frischgasen gemischt. Durch die Heißgasumwälzung brauchen die Frischgase nicht mehr auf die Ansprechtemperatur durch Vorwärmer vorgewärmt zu werden. Die erforderlichen Wärmeaustauschflächen sind somit weitaus kleiner als bei den üblichen Verfahren.

Darüber hinaus wird es nicht mehr erforderlich, daß man auf die indirekte Temperaturlenkung der Reaktionsgase zurückgreifen muß, sondern man kann sich der direkten Temperaturlenkung durch das Röstgas oder durch Luft oder Sauerstoff bedienen. Die indirekte Temperaturlenkung war immer dann erforderlich, wenn kalte SO_2 -haltige Röstgase verarbeitet werden sollten. Diese kalten Gase brachten es mit sich, daß die indirekte Temperaturlenkung angewandt wurde, da sie der einzige Weg war, unter Ausnutzung der Reaktionswärme die Frischgase auf die Ansprechtemperatur zu erwärmen.

Die Vorteile des vorliegenden Verfahrens liegen also in der besseren Lenkung der Temperaturen im Konverter und damit in der besseren Ausnutzung des Katalysators unter gleichzeitiger Erzielung höherer Umsätze. Schon in der ersten Stufe lassen sich nach dem vorliegenden Verfahren infolge der Heißgasumwälzung bessere Umsätze erzielen.

Durch die Heißgasumwälzung ergibt sich auch eine einfachere Bauweise des Konverters. Es ist nicht erforderlich, die Reaktionsgase nach den einzelnen Stufen aus dem Konverter herauszuführen, um auf indirektem Wege eine Kühlung der Gase vorzunehmen. Statt der Unterteilung des Kessels in drei oder vier Stufen genügt die Anbringung von Einführungsrohren mit Mischvorrichtungen. Neben der Zuführung von kalten Gasen kann aber eine zusätzliche Kühlung der Reaktionsgase durch indirekten Wärmeaustausch in Wärmeaustauschern oder an den Wänden oder an besonders vorgesehenen Kühlrippen des Konverters vorgenommen werden. Die Erfindung macht diese indirekten Kühlmaßnahmen entbehrlich, schließt ihre zusätzliche Anwendung jedoch nicht aus.

Das Verfahren läßt sich mit Vorteil überall dort einführen, wo die Röstgase auf die Ansprechtemperatur vorgewärmt werden müssen. Man kann selbstverständlich auch die den Konverter verlassenden Gase für die teilweise Vorwärmung der Frischgase benutzen. Selbstverständlich kann auch die teilweise Vorwärmung der Frischgase durch andere Wärmequellen auf indirektem oder direktem Wege durchgeführt werden. Unter der Vorwärmung auf direktem Wege ist die Zumischung von heißer Luft, heißem Sauerstoff oder heißen Gasen zu den SO_2 -haltigen Röstgasen zu verstehen. Man kann auch exotherme Vorgänge im Röstgas selbst durchführen, z. B. die zusätzliche Verbrennung von reinem Schwefel in den Röstgasen oder in einem Teil derselben.

Das vorliegende Verfahren der Heißgasumwälzung beschränkt sich nun nicht nur auf die Anwärmung der Röstgase auf die Ansprechtemperatur des Katalysators. Es kann vielmehr auch vorteilhaft zur weiteren Erwärmung der Reaktionsgase über die Ansprechtemperatur hinaus benutzt werden, wobei es gleichgültig ist, ob die Frischgase bereits die Ansprechtemperatur aufweisen oder nicht. Die Heißgasumwälzung gestattet diese Anwärmung der Frischgase über die Ansprechtemperatur hinaus, ohne daß durch die adiabatische Umsetzung in der ersten Stufe ein geringerer Umsatz in dieser Stufe zu befürchten ist. Die umgewälzte Gasmenge wirkt als Verdünnungsgas und verhindert ein zu hohes Ansteigen der Temperatur, so daß auch konzentriertere SO_2 -haltige Röstgase verarbeitet werden können. Aus demselben Grund wird das Gleichgewicht nicht so schnell erreicht, was sich als Vorteil durch erhöhten Umsatz in der ersten Stufe auswirkt.

Der Vorteil der Anwärmung über die Ansprechtemperatur hinaus liegt in einem stabileren Betriebsgang und größerer Reaktionsgeschwindigkeit. Der Katalysator wird nicht mehr so leicht kaltgeblasen, was normalerweise leicht in kurzer Zeit durch Fallen der Eintrittstemperatur unter die Ansprechtemperatur eintreten kann. Diese Vorteile, und zwar die höhere Reaktionsgeschwindigkeit und der stabilere Betriebsgang, führen dazu, die Heißgasumwälzung auch dort anzuwenden, wo die Röstgase sich bereits auf der Ansprechtemperatur des Katalysators befinden. Erst die Heißgasumwälzung gestattet überhaupt, beim Eintritt in die erste Konverterstufe eine höhere Temperatur der Röstgase zu verwenden, als der Ansprechtemperatur entspricht.

Nach dem Verfahren kann man auch zwecks Herabsetzung der umzuwälzenden, teilweise umgesetzten und heißen Reaktionsgase nur einen Teil der Frischgase mit den Umwälzgasen mischen. Es genügt in diesem Falle also eine kleinere Umwälzmenge, um den einen Teil der Frischgase auf Ansprechtemperatur oder darüber zu bringen bzw. die Vorwärmung der kalten Frischgase kann zum Teil oder vollkommen fallengelassen werden. Der zweite Teil der Frischgase muß dann direkt in den Konverter nach der ersten Konverterschicht zugegeben werden. Bei dieser Anordnung muß also die erste Stufe des Konverters in zwei Schichten unterteilt werden. Diese Ausführung läßt sich mit großem Vorteil auch dort anwenden, wo die Röstgase bereits die Ansprechtemperatur besitzen.

Gegenüber den bekannten Verfahren, bei denen ein Teil der umgesetzten Gase ständig im Kreislauf geführt wird, um das Überschreiten bestimmter Temperaturen zu vermeiden, kann durch die besondere Art der Umwälzung von über 500°C heißen Gasen zwecks Erwärmung der Frischgase auf bzw. über die Ansprechtemperatur des Katalysators auf jede indirekte Zwischenkühlung zur Temperaturlenkung verzichtet werden. Auch bei kalten Röstgasen ist somit für die erste Stufe die direkte Temperaturlenkung durch Zugabe von Kaltgas oder -luft verwendbar und nicht nur in dem bisher bekannten beschränkten Umfang für die letzten Stufen.

Nachstehend sind drei Beispiele für die Durchführung der Erfindung beschrieben.

Beispiel 1

Schwefeldioxydhaltige, aus Schwefelmineralien gewonnene Röstgase werden nach Kühlung, Reinigung und Trocknung dem Konverter mit einer Temperatur

This Page Blank (uspto)

von 50° C zugeführt. Diese kalten, frischen Röstgase werden in einem Wärmeaustauscher mit Hilfe der den Konverter verlassenden, zu SO₂ umgesetzten Gase auf eine Temperatur von 350° C erwärmt.

Die Ansprechtemperatur der vanadinhaltigen Kontaktmasse liegt bei 410 bis 420° C. Diese Temperatur wird nicht durch eine weitere Vorwärmung der Frischgase erreicht, sondern durch Zumischung der die erste Katalysatorschicht verlassenden, zum Teil umgesetzten Gase von 560° C. Durch ein Heißgasumwälzgebläse wird ein Teil dieses Gases aus dem Konverter abgesaugt und mit dem zum Teil vorgewärmten Frischgas vermischt. Durch diese Mischung der Gase wird die Ansprechtemperatur des Katalysators von 420° C überschritten.

Der Konverter selbst besteht aus vier Katalysatorschichten. Nach Austritt der Gase aus der ersten Schicht und nachdem die Umwälgase abgesaugt sind, wird kalte getrocknete Luft in der Menge zugeführt, daß die Temperatur der Gase vor Eintritt in die zweite Katalysatorschicht von 560 auf 480° C gesenkt wird. In der zweiten Katalysatorschicht erfolgt die weitere Umsetzung zu SO₃ unter nochmaliger Anwärmung auf 500° C.

Durch eine weitere Zugabe von Kaltluft werden die Gase vor Eintritt in die dritte Stufe nochmals, und zwar auf 450° C, gekühlt. Danach durchströmen sie die dritte Katalysatorschicht und erwärmen sich auf 460° C. Vor Eintritt der Reaktionsgase in die letzte Schicht erfolgt eine weitere Kühlung durch Zugabe von Kaltluft, so daß die letzte Reaktion bei 425° C durchgeführt werden kann und damit eine Umsetzung von 98,0 bis 98,6% erzielt wird.

Beispiel 2

Die aus Schwefelmineralien gewonnenen SO₂-haltigen Röstgase werden im gereinigten und getrockneten Zustand in einem Wärmeaustauscher durch die den Röstofen verlassenden heißen Gase auf eine Temperatur von 330° C vorgewärmt.

Die Hälfte dieser vorgewärmten Röstgase wird mit den zum Teil umgesetzten Gasen von 560° C gemischt und dadurch auf die Ansprechtemperatur der Kontaktmasse von 420° C vorgewärmt. Durch ein Heißgasumwälzgebläse werden die heißen Gase aus dem Konverter nach der zweiten Katalysatorschicht abgesaugt und, wie oben besprochen, mit der Hälfte der zum Teil vorgewärmten Röstgase gemischt.

Die zweite Hälfte der vorgewärmten Frischgase von 330° C wird direkt dem Konverter nach der ersten Katalysatorschicht zugeleitet. Diese Art der Gas-einführung ermöglicht eine Temperaturlenkung und hat darüber hinaus noch den Vorteil, daß die Vorwärmung der Frischgase bzw. die Umwälgasmenge geringer gehalten werden kann, da nur die Hälfte der vorgewärmten Frischgase auf die Ansprechtemperatur des Katalysators zu bringen ist.

Der Kontaktkessel hat außer den bereits erwähnten zwei Kontaktschichten noch zwei weitere. Vor jeder Schicht wird durch Zugabe von kalter Luft die gewünschte Temperatur eingestellt. Zweckmäßigerweise werden die Gase nach Verlassen der zweiten Schicht durch die kalte Luft von 560 auf 470° C abgekühlt. Durch die adiabatische Umsetzung steigt die Temperatur in dieser Schicht auf 480° C und wird dann vor Eintritt in die letzte Stufe auf 430° C heruntergestellt. Auch in diesem Falle liegt der Gesamtumsatz infolge der genauen Temperaturregelung und durch den hohen Umsatz in den ersten beiden Kontaktschichten hoch.

Beispiel 3

Die trockenen und heißen SO₂-haltigen Röstgase, die durch Verbrennen von reinem Schwefel erzeugt werden, werden in einem Dampfkessel bis auf 400° C abgekühlt.

Diese Gase werden nun nach dem vorliegenden Verfahren in einem mit vanadinhaltiger Kontaktmasse gefüllten Konverter zu SO₃ umgesetzt. Die Kontaktmasse ist auf vier Schichten verteilt. Die Hauptumsetzung bis zu 80% erfolgt in der ersten Schicht. Die 580° C heißen, zum Teil umgesetzten Gase werden durch das Heißgasumwälzgebläse nach der ersten Schicht abgesaugt. Dasselbe Gebläse saugt auch die 400° C heißen Frischgase aus dem Dampfkessel ab, mischt die Frischgase mit den zum Teil umgesetzten Gasen unter gleichzeitiger Erhöhung der Temperatur auf 480° C, und die Gase treten dann mit dieser Temperatur in die erste Kontaktschicht ein, wo infolge der hohen Eintrittstemperatur eine schnelle SO₂-Oxydation stattfindet.

Nach Verlassen der ersten Schicht wird kalte Luft zugemischt zwecks Kühlung auf 460° C. Eine weitere Zumischung von Kaltluft erfolgt nach der zweiten Schicht zwecks Kühlung der Gase von 470 auf 430° C. Zur Erreichung einer hohen Umsetzung ist eine vierte Schicht noch nachgeschaltet. Vor dieser Schicht erfolgt eine nochmalige Kaltluftzugabe, wobei die Temperatur genau auf 425° C reguliert werden kann.

Der Vorteil der Benutzung des Umwälzverfahrens bei der Verarbeitung von bereits heißen Röstgasen liegt darin, daß ein sehr stabiler Betriebsgang und eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit durch die hohe Anfangstemperatur erreicht werden können. Es ist nicht mehr erforderlich, die den Dampfkessel verlassenden Gase genau auf die Ansprechtemperatur des Kontaktes einzustellen; sie kann vielmehr auch ohne Bedenken um 50 bis 100° C fallen.

Darüber hinaus wird durch die Gasumwälzung selbst bei hoher Eintrittstemperatur in den Konverter ein hoher Umsatz in der ersten Schicht erreicht.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Durchführung der katalytischen SO₂-Oxydation, dadurch gekennzeichnet, daß die SO₂-haltigen Frischgase durch Mischung mit einem Teil der über 500° C heißen, die als Zündstufe arbeitende erste katalytische Umsatzstufe verlassenden Gase auf die Ansprechtemperatur der Kontaktmasse oder auf eine höhere Temperatur gebracht werden und daß der andere Teil der die erste katalytische Umsatzstufe verlassenden, teilweise zu SO₃ umgesetzten Gase durch Zumischen von kalter Luft oder vorgewärmter Luft oder Sauerstoff vor einer oder mehreren folgenden Katalysatorschichten auf die optimale Reaktionstemperatur einreguliert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zum Teil umgesetzten und heißen Reaktionsgase nach der ersten Kontaktstufe allein oder zusammen mit den kalten oder zum Teil vorgewärmten oder bereits heißen Frischgasen angesaugt und diese bzw. das Gasgemisch vor die erste katalytische Umsatzstufe zurückgeführt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß nur ein Teil der kalten oder vorgewärmten oder bereits heißen Frischgase durch Mischung mit den heißen Umwälgasen auf die Ansprechtemperatur des Katalysators oder

darüber erwärmt wird, während die restlichen SO_2 -haltigen Frischgase hinter der ersten Katalysatorschicht in den Konverter eingeführt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsgase ohne Herausführung aus dem Konverter in Wärmeaustauschern oder an den Wandungen oder Kühlrippen des Konverters gekühlt werden. 5

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Verarbeitung von 8 bis 14 Volumprozent SO_2 enthaltenden Gasen mit Luft oder Sauerstoff eine Verdünnung nur so weit vornimmt, daß die Reaktion in der ersten Kontaktstufe eingeleitet und die weitere Luft oder der Sauerstoff den Reaktionsgasen vor dem Eintritt in die folgenden Stufen zugeführt wird. 10 15

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die SO_2 -haltigen Frischgase, insbesondere durch die den Konverter verlassenden Gase, in einem Wärmeaustauscher vorgewärmt werden.

7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Heißgasgebläse, das die Heißgasrückförderung und gegebenenfalls die Förderung der gesamten Gasmenge übernimmt, in den Konverter eingebaut ist.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschriften Nr. 670 672, 504 635;
Chem. Zentralblatt, 1942, II, S. 701.

This Page Blank (uspto)